

Heat-curable epoxy resin composition with improved low-temperatur impact strength**Publication number:** EP1431325 (A1)**Publication date:** 2004-06-23**Inventor(s):** KRAMER ANDREAS [CH]; FINTER JUERGEN [CH] +**Applicant(s):** SIKA TECHNOLOGY AG [CH] +**Classification:****- International:** C08G59/28; C08L63/00; C09J163/00; C08G59/00;
C08L63/00; C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/14;
C08G59/68; C08L63/02**- European:** C08G59/28; C08L63/00; C09J163/00**Application number:** EP20020028332 20021217**Priority number(s):** EP20020028332 20021217**Also published as:**

- US2007105983 (A1)
- MXPA05006457 (A)
- JP2006509879 (T)
- ES2270139 (T3)
- WO2004055092 (A1)

[more >>](#)**Cited documents:**

- US3505283 (A)
- DE19751143 (A1)
- US6207733 (B1)
- EP0343676 (A2)
- US6077884 (A)

Abstract of EP 1431325 (A1)

Epoxy resin compositions containing an epoxide-terminated polymer with urethane groups and possibly thiourethane and/or urea groups in the polymer chain(s). Compositions containing (A) epoxide adduct(s) with on average more than one epoxide group, (B) polymer(s) of formula (I), (C) thixotropy modifier(s) based on urea derivatives in a non-diffusing carrier material and (D) heat-activated hardener(s) for epoxy resins. (Structure (I), page 13) X1 = O, S or NH; Y1 = an n-valent residue of a reactive polymer after removing terminal amino, thiol or hydroxyl groups; Y2 = a divalent residue of an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic di-isocyanate after removing the NCO groups; Y3 = a residue of a prim. or sec. hydroxyl group-containing aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic epoxide after removing the OH and epoxide groups; q = 1, 2 or 3; m = 1 or 2; n = 2, 3 or 4 . Independent claims are also included for (1) epoxide-terminated impact modifiers of formula (I) (2) a method (M1) for bonding heat-stable materials, especially metals, by contacting the materials with the above compositions and hardening at 100-220 (preferably 120-200) degreesC

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 431 325 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2004 Patentblatt 2004/26(51) Int Cl.7: C08G 59/14, C08L 63/02,
C08G 59/68

(21) Anmeldenummer: 02028332.1

(22) Anmeldetag: 17.12.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• Kramer, Andreas
8006 Zürich (CH)
• Flinter, Jürgen
8037 Zürich (CH)

(71) Anmelder: Sika Technology AG
6340 Baar (CH)

(74) Vertreter: Isler, Jörg
c/o SIKA Schweiz AG,
Tüffenvlies 16-22
8048 Zürich (CH)

(54) Hitze-härtbare Epoxidharzzusammensetzung mit verbesserter
Tieftemperatur-Schlagzähigkeit

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Polymer B der Formel (I); mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivats in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentlichen hohen Schlag-

schälarbeitswert auf, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeitserhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

EP 1 431 325 A1

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 [0001] Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche bei tiefen Temperaturen bis -40°C gleichzeitig eine hohe Schlagzähigkeit und gute mechanische Eigenschaften aufweisen und insbesondere als einkomponentige Klebstoffe eingesetzt werden können, sowie Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharze bei tiefen Temperaturen.

10 Stand der Technik

[0002] In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit herkömmlichen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Stanzen oder Schweißen immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch entstehen Vorteile und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch größere Freiheiten beim Design von Bau-

15 teilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen, insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich phosphatierten Stahlblechen, beölteten Stahlblechen sowie auf verschiedenen, gegebenenfalls oberflächenbehandelten, Aluminiumlegierungen aufweisen. Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung (Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbußen erhalten bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe im Automobilbau eingesetzt werden, ist die Beständigkeit dieser Klebstoffe gegenüber Reinigungsbädern und Tauchlackierung (sog. Auswaschbeständigkeit) von grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

20 [0003] Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 90°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, sind eine hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit des Klebstoffes von grösster Wichtigkeit.

25 [0004] Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich zwar durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit aus. Bei schlagartiger Beanspruchung der Verklebung sind klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen, insbesondere der Automobilindustrie, bei weitem nicht genügen. Unzureichend sind diesbezüglich oft besonders die Festigkeiten bei hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen (< -10°C).

30 [0005] In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Sprödigkeit von Epoxidklebstoffen reduziert und damit die Schlagzähigkeit erhöht werden kann: Einerseits kann das Ziel durch die Beimengung von zumindest teilvernetzten hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Welchsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten, eine gewisse Zähigkeits erhöhung erreicht werden.

35 Gemäss der erstgenannten Technik entsprechend der Lehre im Patent US 5,290,857 können Epoxidharze schlagzäher gemacht werden, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxidmatrix eingemischt wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in Patent US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-polymere beschrieben.

40 Gemäss der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,845 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit Carbonsäureterminierten aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden. Solche Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

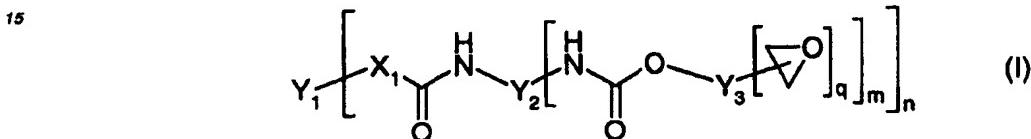
45 [0006] EP 0 343 676 beschreibt reaktiven Hotmelt-Epoxidklebstoff mit einem Polyurethan-Epoxid-Addukt. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Präpolymeren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharz einer OH-Funktionalität von grösser 2 derart umgesetzt, dass ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird.

50 Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit Elastomeren wie synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt betreffend die Zähelastifizierung beruht dabei auf der nur teilweisen Mischbarkeit der Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellungsprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben.

Die Einstellung dieser Überstruktur ist jedoch sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von den Prozessführung während des Härtungsprozesses sehr abhängig. Dies führt dazu, dass eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität sehr schwierig zu erreichen ist.

5 Darstellung der Erfindung

- [0007] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Schlagzähligkeitsmodifikatoren für Epoxidharz-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere für den Einsatz bei tiefen Temperaturen geeignet sind. Diese Schlagzähligkeitsmodifikatoren sollen vorzugsweise als Bestandteil von bei Raumtemperatur stabilen, einkomponentigen und hitzhärtenden Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffen und Schmelzklebstoffen, geeignet sein.
 [0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz von mit Epoxidgruppen-terminierten polymeren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreicht werden kann:



20

wobei $X_1 = O, S$ oder NH ist;

25 Y_1 für einen n -wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

30 Y_2 für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht
 oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Blureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

35 Y_3 für einen Rest eines einer primären oder sekundären Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen steht;

sowie $q = 1, 2$ oder 3 ist; $m = 1$ oder 2 ist und $n = 2, 3$ oder 4 ist.

[0009] Es hat sich gezeigt, dass dieses Polymer der Formel (I) einen guten Schlagzähligkeitsmodifikator darstellt. Ein besonderer Aspekt der Erfindung stellt eine Zusammensetzung dar, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül sowie mindestens ein Polymer B der Formel (I) sowie mindestens ein Thixotropiernetz C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial, sowie mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, umfasst. Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentlich hohen Schlagschälarbeitswert, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf.

45 Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich mindestens einen Füllstoff E und/oder mindestens einen Reaktiverdünner F enthalten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähligkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähligkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähligkeitsverhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere 1-Komponentigen hitzhärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen sowie bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

50 Weg zur Ausführung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer B der Formel (I), mindestens ein Thixotropiernetz C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

[0011] Das Epoxid-Addukt A ist ein Epoxid-Addukt A1 oder ein Epoxid-Addukt A2.
 Das Epoxid-Addukt A1 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-

Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

[0012] Die zur Herstellung des Epoxid-Addukt A1 verwendete Dicarbonsäure ist vorzugsweise eine Dimerfettsäure. Als besonders geeignet gezeigt haben sich dimere C₄ - C₂₀ Fettsäuren, welche C₈ - C₄₀ Dicarbonsäuren darstellen.

Bei den Diglycidylethern handelt es sich vorzugsweise um ein Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung „A/F“ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

Das Epoxid-Addukt A1 weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

[0013] Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich durch die Reaktion mindestens eines Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische Alkohol ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Als besonders bevorzugter aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon geeignet.

Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4,-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon.

Die bevorzugten Diglycidylether sind die bereits für Epoxid-Addukt A1 beschrieben Diglycidylether.

Das Epoxid-Addukt A2 weist eine eher starre Struktur auf.

[0014] Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwesenheit von Epoxid-Addukt A1 und Epoxid-Addukt A2 in Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.

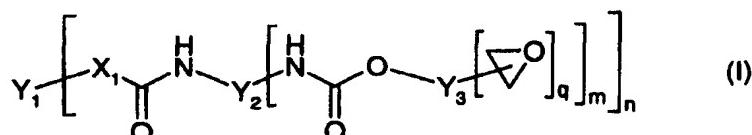
[0015] Das Epoxid-Addukt A weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 g/mol, vorzugsweise 900 - 4000 g/mol, insbesondere 1000 - 3300 g/mol auf. Unter 'Molekulargewicht' oder 'Molgewicht' wird hier und im Folgenden das Molekulargewichtsmittel M_n verstanden.

Die Herstellung des Epoxid-Adduktes A erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise. Vorteilhaft wird am Ende der Adduktierung noch eine Zusatzmenge des oder der für die Adduktierung verwendeten Diglycidylether zugegeben und als Epoxid-Addukt A-Vormischung eingesetzt. In dieser Epoxid-Addukt A-Vormischung beträgt der Gesamtanteil des oder der nicht reagierten Diglycidylether 12 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 - 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtssumme der Epoxid-Addukt A-Vormischung.

Unter 'Gesamtanteil' wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Kommen beispielsweise in der Adduktierung gleichzeitig zwei verschiedene Diglycidylether vor, so ist als Gesamtanteil der Diglycidylether die Summe dieser zwei Diglycidylether zu verstehen.

[0016] Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gewichtsanteil der Epoxid-Addukt A-Vormischung 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 - 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

[0017] Das Polymer B ist durch Formel (I) darstellbar

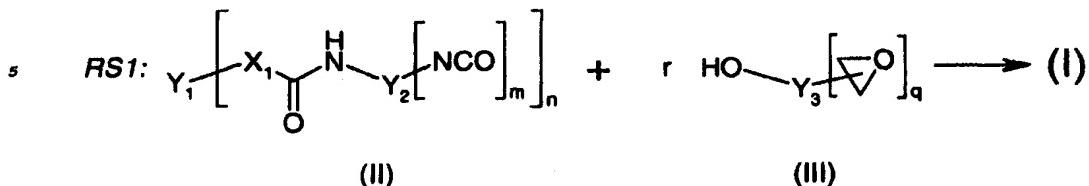


45

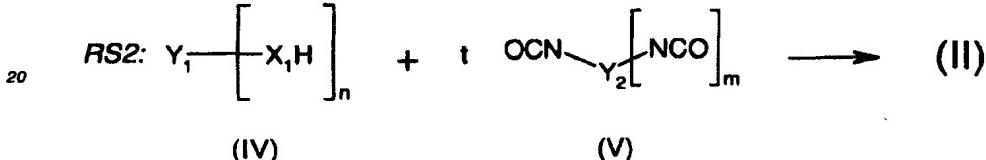
[0018] X₁ stellt hierbei O, S oder NH dar. Y₁ steht für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen. Y₂ steht für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen. Y₃ steht für einen Rest eines einer primären oder sekundären Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen.

Für die Indizes q gelten die Werte q = 1, 2 oder 3 und für m die Werte m = 1 oder 2, während für n die Werte n = 2, 3 oder 4 gelten.

[0019] Das Polymer B der Formel (I) ist beispielsweise erhältlich durch die Umsetzung von isocyanat-terminierten Präpolymeren der Formel (II) mit Monohydroxy-Epoxidverbindungen der Formel (III) entsprechend der Reaktion RS1:



[0020] Die eingesetzten isocyanat-terminierten Präpolymere der Formel (II) sind das Umsetzungsprodukt von Polyisocyanaten der Formel (V) und X₁H-Gruppen tragenden Verbindungen der Formel (IV) entsprechend der Reaktion RS2:



[0021] Die Polymere der Formel (IV) weisen Gruppen X_1H auf. Diese können unabhängig voneinander OH, SH, oder NH₂ sein. Das zweite ist die Hydroxylgruppe.

[0022] Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder halbellektrolytische Mischungen davon:

- Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyoxyalkylenpolyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Speziell geeignet sind Polyoxypropylenendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 - 30'000 g/mol, Polyoxybutylenendiole und -triole, Polyoxypropylenendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 - 8'000 g/mol, sowie sogenannte "EO-endcapped" (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxyllierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.
 - Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole;
 - Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecanedicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton;
 - Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten - zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten - Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

[0023] Vorteilhaft sind die Polymere der Formel (IV) di- oder höherfunktionelle Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 800 bis 6000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise von 700 bis 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die

Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Blockpolymeren, Polybutylenglycolen, hydroxyterminierte Polybutadien, hydroxyterminierte Polybutadien-co-Acrylnitril, hydroxyterminierte synthetische Kautschuke und Gemische dieser genannten Polyole.

[0024] Im Weiteren können als Polymere der Formel (IV) auch mit di- oder höherfunktionellen aminterminierten Polyethylenethern, Polypropylenethern, Polybutylenethern, Polybutadienen, Polybutadien/Acrylnitrilen sowie weiteren aminterminierten synthetischen Kautschuken oder Gemischen der genannten Komponenten verwendet werden.

[0025] Als Polymere der Formel (IV) sind insbesondere bevorzugt α,ω -Polyalkylenglykole mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆-Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Hydroxylgruppen-terminierte Polyoxybutylene.

[0026] Die Polylsocyanate der Formel (V) sind Disocyanate oder Trisocyanate. Geeignete Disocyanate aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Disocyanate, insbesondere handelsübliche Produkte wie Methylendiphenyldisocyanat (MDI), Hexamethylendisocyanat (HDI), Toluoldisocyanat (TDI), Tolidindisocyanat (TODI), Isophorondisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethylendisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindisocyanat (NDI), Dicyclohexylmethyldisocyanat (H₁₂MDI), p-Phenyldisocyanat (PPDI), m-Tetramethylxylylen disocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, MDI oder TDI.

[0027] Geeignete Trisocyanate sind Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Disocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen Absatz beschriebenen Disocyanate.

[0028] Eine weitere Möglichkeit für Y₁ sind kettenverlängerte Reste von Molekülen nach Entfernung der X₁H-Gruppen, die formal durch eine Reaktion ähnlich dem Schema RS2 zwischen den bereits oben erwähnten Di- oder Triolen und/oder Di- oder Triaminen sowie den bereits erwähnten Di- oder Trisocyanaten erhältlich sind. Durch Variation von t Schema RS2, respektive der Stöchiometrie, gibt es hierfür zwei Möglichkeiten.

Einerseits können durch einen Überschuss der X₁H-Gruppen bezogen auf die NCO-Gruppen OH-funktionelle Polymere mit unterschiedlich langen Ketten erhalten werden. Solche kettenverlängerte Polyole oder Polyamine der Formel (IV) enthalten Urethan- oder Harnstoff-Gruppen in der Kette und können mit anderen Di- oder Trisocyanaten weiter umgesetzt werden, so dass Polymere der Formel (II) entstehen.

Anderseits können durch einen Unterschuss der X₁H-Gruppen bezogen auf die NCO-Gruppen NCO-funktionelle Polymere der Formel (II) mit unterschiedlich langen Ketten erhalten werden.

Die Kettenlänge und Vernetzungsgrad dieser Kettenverlängerten Polymere der Formel (II) ist sehr stark abhängig vom Verhältnis [X₁H]/[NCO]. Die Ketten sind umso länger je näher dieses Verhältnis bei 1 ist. Es ist dem Fachmann klar, dass zu lange Ketten beziehungsweise zu hoher Vernetzungsgrad zu nicht mehr verwendbaren Polymeren führen würde.

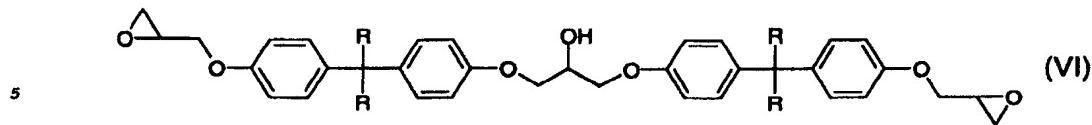
Für die Kettenverlängerung werden insbesondere Diole oder Diamine und Disocyanate bevorzugt.

[0029] Die Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) weist 1, 2 oder 3 Epoxygruppen auf. Die Hydroxidgruppe dieser Monohydroxy-Epoxidverbindung (II) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

[0030] Zur Umsetzung der so erhaltenen endständigen Isocyanate können entsprechende Mengen monohydroxylhaltigen Epoxide der Formel (III) eingesetzt werden. Von der Stöchiometrie, welche in Reaktionsschema RS1 durch r = m:n, entsprechend einem Verhältnis [OH]/[NCO] = 1, gegeben ist, kann jedoch abgewichen werden. Das Verhältnis [OH]/[NCO] beträgt 0.6 bis 3.0, vorzugsweise 0.9 bis 1.5, insbesondere 0.98 bis 1.1.

[0031] Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von mehrfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxy-epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produktgemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind Trimethylopropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylopropantriglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerintriglycidylether), Pentaerythrittriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylopropandiglycidylether, welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylopropantriglycidylether kommt, verwendet.

[0032] Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der β -Hydroxyether der Formel (VI), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen hergestellt aus Bisphenol-A (R = CH₃) und Epichlorhydrin zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden β -Hydroxyether, die bei der Reaktion von Bisphenol-F (R = H) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.



[0031] Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer β -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Unterschuss von einwertigen Nukleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.- Aminen, eingesetzt werden.

[0032] Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (III) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Präpolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einzusetzen zu müssen.

[0033] Das Polymer B weist vorteilhaft einen elastischen Charakter auf und ist weiterhin vorteilhaft in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar.

[0034] Das Polymer B kann bei Bedarf und je nach der resultierenden Viskosität mit weiteren Epoxidharzen verdünnt werden. Bevorzugt sind hierzu Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F, aber sowie die weiter unten beschriebenen epoxidgruppentragenden Reaktiverdünner F, insbesondere Hexandiolglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether und Trimethylolpropantriglycidylether.

[0035] Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Polymeren B 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

[0036] Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes Polyurethanpräpolymer C1, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolymers mit IPDI und anschliessender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit Caprolactam.

Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels C 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt vorteilhaft 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels C.

[0037] Die erfindungsgemäss Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe wie 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

[0038] Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters D 1 - 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff E. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calcium-oxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff E sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs E 5 - 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden Reaktiverdünner F. Bei diesen Reaktivverdünnern F handelt es sich insbesondere um:

- 55
- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₄ - C₃₀ Alkoholen, z.B. Butanolglycidylether, Hexanolglycidylether, 2-Ethylhexanolether, Allyl-glycidylether, Tetrahydrofuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilylglycidylether etc.

- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₂ - C₃₀ Alkolen, z.B Aethylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandioldiglycidylether, Cyclohexandi-methanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.
- 5 - Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinusöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.
- 10 - Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N, N-Diglycidylanilin etc.
- 15 - Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.
- 20 - Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzo-säureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.

[0041] Besonders bevorzugt sind Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

[0042] Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden Reaktivverdünners F 1 - 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

[0043] Es hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung sich besonders erfolgreich als ein-komponentige Klebstoffe eignen. Insbesondere sind hiermit hitzhärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit sowohl bei höheren Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen 0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt. Unter hitzestabilen Materialien werden Materialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 - 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl insbesondere elektrolytisch verzinkter, feuerverzinkter, beölteter Stahl, Bonazink-beschichteter Stahl, und nachträglich phosphatisierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

[0044] Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher sowie tiefer Einsatztemperatur erreicht werden.

[0045] Ein solcher Klebstoff wird zuerst mit den zu verklebenden Materialien bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und anschliessend typischerweise bei einer Temperatur von 100 - 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, ausgehärtet.

[0046] Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung neben hitzhärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschichtungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders nahe liegend sind verwandte Anwendungen in Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

[0047] Die mittels einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verklebten Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 100°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und -40°C, insbesondere zwischen 50°C und -40°C zum Einsatz.

[0048] Die Zusammensetzungen weisen typischerweise Bruchenergie, gemessen nach DIN 11343, von mehr als 10J bei 0°C, sowie bevorzugt mehr als 1.0 J bei -40°C auf. Insbesondere bevorzugt sind Bruchenergien von mehr als 11.5 J bei 0°C und bei -40°C von mehr als 1.5 J.

[0049] In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis der erfindungsgemäßen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden zusätzlich die beim Epoxid-Addukt A entstehenden Hydroxygruppen mit Polyisocyanat, beziehungsweise einem Polyisocyanat-Präpolymer, umgesetzt. Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine Warmapplikation erforderlich.

[0050] Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind neue Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähligkeitsmodifikatoren der

Formel (I), deren detaillierte Konstitution und Wege zur Herstellung bereits weiter vorne beschrieben worden sind.

Es hat sich gezeigt, dass diese Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähligkeitsmodifikatoren der Formel (I) epoxidharz-haltigen Zusammensetzungen beigelegt werden können. Neben den bereits beschriebenen hitzehärtenden 1-Komponenten Zusammensetzungen eignen sie sich auch sehr gut bei 2- oder Mehr-Komponenten Epoxidharzzusammensetzungen, insbesondere für solche, deren zweite Komponente ein Amin- beziehungsweise ein Polyaminhärteter darstellt. Die Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähligkeitsmodifikatoren der Formel (I) werden der Härterkomponente zugegeben, wobei ein oder mehrere Addukte gebildet werden, oder, vorzugsweise, derjenigen Komponente zugegeben, welche das Epoxidharz enthält. Weitere, weniger bevorzugte, Möglichkeiten sind die Zugabe eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähligkeitsmodifikators direkt bei der Applikation oder die Zugabe als Bestandteil einer dritten oder weiteren Komponente bei der Applikation.

Die Aushärtungstemperatur solcher 2- oder Mehr-Komponenten-Epoxidharzzusammensetzungen ist vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C, insbesondere zwischen 15°C und 50°C. Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähligkeitsmodifikatoren der Formel (I) eignen sich insbesondere als Zusatz zu 2-Komponenten Epoxidharzklebstoffen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit ist hierbei nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt.

[0050] Diese Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe, werden unmittelbar vor der Applikation mit einem 2- oder Mehr-Komponentenmischgerät auf die zu kontaktierenden Materialien aufgetragen. Solche 2- oder Mehrkomponentenklebstoffe können sowohl im Automobilbau als auch im Transportmittelbau (Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge) oder im Bau von Gebrauchsgegenständen wie beispielsweise Waschmaschinen, aber auch im Bausektor beispielsweise als verstetigende Strukturklebstoffe (u.a. Verbundwerkstoffe etc.) eingesetzt werden.

Beispiele

[0051] Im folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Allgemeine Herstellung des Epoxidadduktes A beziehungsweise der Epoxid-Addukt A-Vormischung:

Beispiel für Epoxid-Addukt A-Vormischung: A-VM1

[0052] Bei 110°C wurden unter Vakuum und Röhren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch A zusätzlich 187.0 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Tabelle 1

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniquema
Triphenylphosphin	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (=DGEBA)	Vantico
Polypropyleneglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (=Dicy)	Degussa
Isophoron-diisocyanat (=IPDI)	Degussa-Hüls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (=MDI)	Bayer
Hexandioldiglycidylether	Prümmer
Alcupol® D-2021 (Difunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Repsol
Desmophen 3060 BS (Trifunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Bayer

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
5 PolyTHF 1000 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 500 g/ OH-Equivalent)	BASF
10 PolyTHF 2000 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 g/ OH-Equivalent)	BASF
Poly bd® R45 HT (Hydroxylterminiertes Polybutadien, OH-Equivalentgewicht = ca. 1200 g/ OH-Equivalent)	Atofina
15 Struktol Polydiol® 3604 (Nitrilkauteschukmodifiziertes Epoxidharz (Epoxidgehalt 3.0 eq/kg))	Schill + Seelacher

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxyhaltigen Epoxides

- 15 [0053] Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent US 5,668,227, Beispiel 1 aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein gelbliches Produkt mit Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen werden, dass Trimethylolpropanglycidylether zu wesentlichen Anteilen in Trimethylolpropantriglycidylether und vorliegt.
- 20 [0054] Im Folgenden werden unterschiedliche Beispiele der Herstellung des Polymers B der Formel (I) gezeigt.

Beispiel 1 eines Polymers B: B-01

- 25 [0055] 200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinnndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Anschliessend wurden 123.7 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxyhaltiges Epoxid der Formel (III) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1 % gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.5 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Präpolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt ("End-EP-Gehalt") von 3.15 eq/kg erhalten.

Beispiele 2 - 5 eines Polymers B: B-02 bis B-05

- 35 [0056] Die in Tabelle 2 zusammengefassten, beispielhaften Epoxidgruppen-terminierten Polymers B, bezeichnet als B-02 bis B-05, wurden auf der Basis von unterschiedlichen Polyolen bzw. Polyolgemischen gemäss untenstehender Tabelle in gleicher Weise synthetisiert, wie sie für Beispiel B-01 beschrieben ist. Die Menge des zur Terminierung der endständigen NCO-Gruppen benötigten Trimethylolpropanglycidylethers wurde exakt dem nach der ersten Synthesestufe erreichten NCO-Gehalt angepasst. Die zur Verdünnung zugegebene Menge DGEBA wurde bei allen Präpolymeren mit 1/3 der Masse des in der ersten Synthesestufe hergestellten, NCO-endständigen Präpolymers berechnet.

Beispiel 6 eines kettenverlängerten Polymers B: B-06

- 45 [0057] Beispiel 6 B-06 ist ein Beispiel eines Polymeren B, bei welchem das Y_n-basierende Polymer ein kettenverlängertes Diol darstellt.
- 200 g PolyTHF 1000 (OH-Zahl 114 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 73.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinnndilaurat zugegeben. Dies entspricht einem molaren [NCO]/[OH] Verhältnis von 1.6 / 1 und führt, wie bereits beschrieben, zu einer Kettenverlängerung des entstehenden Polymers. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 4.9% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 5.1 %). Anschliessend wurden 188.1 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxyhaltiges Epoxid der Formel (III) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3.5h unter 0.1 % gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 91.2 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Präpolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt ("End-EP-Gehalt") von 3.50 eq/kg erhalten.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Eingesetzte Polyole (Formel IV)	Hydroxylzahl (mg/g KOH)	End-EP-Gehalt (eq/kg)
5	B-01 PolyTHF 2000	57.5	3.15
	B-02 Desmophen 3060 BS	55.5	3.10
10	B-03 Desmophen 3060 BS / Poly Bd® R45 HT (w/w-Verhältnis 8/2)	53.5	3.13
	B-04 Alcupol® D-2021	58.0	3.15
15	B-05 PolyTHF 2000 / Poly Bd® R45 HT (w/w-Verhältnis 8/2)	55.5	3.13
	B-06 PolyTHF 1000	114	3.50

Thixotropiermittel C

[0058] Als Beispiel für ein Thixotropiermittel C auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial wurde ein gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Polyurethan-Präpolymer mit oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

Trägermaterial: Blockiertes PolyurethanPräpolymer C1:

[0059] 600.0 g eines Polyetherpolyols (3000 g/mol; OH-Zahl 57 mg/g KOH) wurden unter Vakuum und Röhren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanatterminierten Präpolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethan-Präpolymer:

[0060] Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Präpolymeres eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Röhren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten Präpolymers zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1 % aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 20%).

Beispiel-Zusammensetzungen

[0061] Als Beispiele wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 3 hergestellt.
Als Vergleich Referenz zu den erfindungsgemässen Beispielzusammensetzungen wurden als nicht erfindungsgemässen Beispiele Ref-01 der hochstrukturelle Epoxidklebstoff Betamate-1493 (kommerziell erhältlich von Dow-Automotive, Freienbach, Schweiz) sowie Ref-02 bis Ref-04 herangezogen.

[0062] Die Klebstoffe wurden nach Applikation auf elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten erst nach Abkühlung des Klebstoffes auf Raumtemperatur.

Prüfmethoden:Zugscherfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)

[0063] Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebefläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

Schlagschärfarbeit (ISO 11343)

[0064] Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 25 x 0.8mm hergestellt,

dabei betrug die Klebefläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss DIN 11343) angegeben.

Tabelle 3.

		Ref-01	Ref-02	Ref-03	Ref-04	Z-01	Z-02	Z-03	Z-04	Z-05	Z-06
5	A-VM1 [g]		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
10	Zusatz DGEBA[g]				3.3						
15	Polydis® 3604 [g]			18.0							
20	B-01 [g]					18.0					
25	B-02 [g]						18.0				
30	B-03 [g]							18.0			
35	B-04 [g]								18.0		
40	B-05 [g]									18.0	
45	B-06 [g]										18.0
50	C [g]		21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
55	Zusatz blockiertes Präpolymer(C1)[g]				14.7						
60	Dicyanamid (D) [g]		3.4	3.9	3.4	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0
65	Füllstoffgemisch (E) [g]		22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
70	Hexandioldiglycidylether (F) [g]			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
75	ED-506(F) [g]		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
80	ZSF [MPa]	19.9	21.2	20.5	15.8	19.8	18.8	19.2	19.6	19.1	20.7
85	BE ¹ bei 50°C [J]	18.0	14.0	12.3	8.8	14.3	12.9	13.6	14.9	13.6	14.5
90	BE ¹ bei 23°C [J]	17.8	11.2	9.8	7.4	14.4	13.0	13.2	13.2	14.0	14.7
95	BE ¹ bei 0°C [J]	16.2	5.8	6.3	6.4	14.0	12.4	12.9	12.0	12.9	13.5
100	BE ¹ bei -20°C [J]	4.2	2.4	2.1	2.1	11.9	10.5	9.4	7.4	9.8	9.2
105	BE ¹ bei -40°C [J]	0.5	0.4	0.2	0.4	6.0	2.6	4.1	1.6	4.0	3.5

¹BE = Bruchenergie

Resultate

[0065] Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabelle 3 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen die Kombination von hoher Festigkeit und hoher Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis -40°C erreicht werden können.

Das Referenzbeispiel **Ref-01** zeigt zwar gute Schlagzähigkeitsfestigkeiten bei Temperaturen über 0°C, weist aber bei tiefen Temperaturen, d.h. unter 0°C im Vergleich zu den erfindungsgemässen Klebstoffen bedeutend tiefere Werte auf.

Das Referenzbeispiel **Ref-02** unterscheidet sich von den erfindungsgemässen Beispielen im Wesentlichen durch die Abwesenheit des Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators der Formel (I). Die Resultate zeigen, dass zwar die Zusammensetzung zwar bei 50°C vergleichbare Schlagzähigkeitsfestigkeiten wie die erfindungsgemässen Zusammensetzungen aufweist, bei tieferen Temperaturen, insbesondere 0°C und tiefer, jedoch massiv schlechter als diese ist.

Das Referenzbeispiel **Ref-03** beinhaltet ein kommerziell erhältliches Epoxidgruppen-terminiertes Poly-butadien-

Acrylnitril-Copolymer versetzt. Die Resultate zeigen jedoch, dass die Schlagzähigkeitsfestigkeiten unter 50°C deutlich schlechter als die der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind.

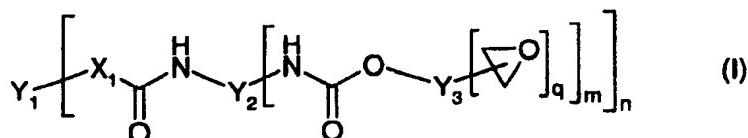
Das Referenzbeispiel **Ref-04** unterscheidet sich von **Ref-02** im Wesentlichen dadurch, dass es doppelt soviel blockiertes Polyurethan-Präpolymer des Thixotropiermittels enthält. Die Resultate zeigen aber jedoch, dass dies trotz seines flexibilisierenden Charakters keineswegs förderlich für die Schlagzähigkeitsfestigkeiten ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen **Z-01** bis **Z-06** zeigen alle gute Bruchenergien. Besonders vorteilhaft sind diese Werte bei Temperaturen zwischen 0°C und -40°C.

10 Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;
mindestens ein Polymer **B** der Formel (I)

15



25

wobei

X₁ = O, S oder NH ist;

30

Y₁ für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

35

Y₂ für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht,
oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

40

Y₃ für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

45

q = 1, 2 oder 3 ist;

m = 1 oder 2 ist;

50

n = 2, 3 oder 4 ist;

mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

sowie

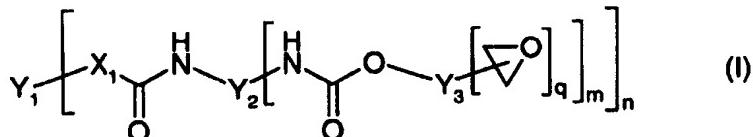
55

mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt **A**, erhältlich ist aus der Reaktion
 - von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether;
 - oder
 - von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens eine dimere C4 - C20 Fettsäure, ist und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.
5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthracinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.
10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B elastisch ist.
15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbar ist.
20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) n=2 oder 3 ist.
25. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegende Polymer ein α,ω-Polyalkylen glykol mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆-Alkylengruppen ist, welches mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert ist.
30. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein OH-Equivalenzgewicht von 600 - 6'000 g/OH-Equivalent, insbesondere von 700 - 2200 g/OH-Equivalent ist.
35. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass m=1 ist, und das Y₂ in Formel (I) zugrunde liegende Disocyanat bevorzugt HDI, IPDI, MDI oder TDI ist.
40. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil aller Polymere B der Formel (I) zwischen 5 und 40 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 7 und 30 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt.
45. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittels C ein blockiertes Polyurethanpräpolymer ist.
50. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel C das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Disocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-disocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.
55. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels C 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5- 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels C, beträgt.
17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters D 1 - 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff E vorhanden ist.
- 5 19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs E 5 - 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 10 20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppentragender Reaktiverdünner F vorhanden ist.
- 15 21. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Aushärtung eine Tieftemperatur-Buchenergie gemessen nach DIN 11343 von mehr als 10 J bei 0°C und bevorzugt mehr als 1.0 J bei -40°C, aufweist.
22. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator der Formel (I)



25 wobei

30 X₁ = O, S, NH oder ist;

35 Y₁ für einen n-wertigen Rest eines reaktiven Polymeren nach dem Entfernen der endständigen, Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen steht;

40 Y₂ für einen divalenten Rest von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Disocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht, oder für einen trivalenten Rest von Trimeren oder Biureten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Disocyanaten nach Entfernen der Isocyanatgruppen steht;

45 Y₃ für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

50 q = 1, 2 oder 3 ist;

55 m = 1 oder 2 ist;

n = 2, 3 oder 4; bevorzugt 2 oder 3, ist.

23. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein α,ω-Polyalkylen glykol mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆-Alkylengruppen ist, das mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert ist.
24. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Y₁ in Formel (I) zugrunde liegenden Polymer ein Diol oder Triol mit einem OH-Equivalenzgewicht von 600 - 6'000 g/mol, insbesondere von 700 - 2200 g/OH-Equivalent ist.
25. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 - 21 als einkomponentiger Klebstoff.
26. Verwendung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von hitzesta-

bilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.

27. Verwendung gemäss Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbauklebstoff im Automobilbau verwendet wird.

5

28. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 - 21 kontaktiert werden und einen Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 100 - 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst.

10

29. Verfahren zum Verkleben gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 - 21 kontaktiert werden und dass die verklebten Materialien bei Temperatur zwischen 100°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und -40°C, insbesondere zwischen 50°C und -40°C eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 8332

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 505 283 A (DALHUISEN ALBERT J) 7. April 1970 (1970-04-07) * Ansprüche *	1-29	C08G59/14 C08L63/02 C08G59/68
A	DE 197 51 143 A (SIKA CHEMIE GMBH) 28. Mai 1998 (1998-05-28) * Ansprüche *	1-29	
A	US 6 207 733 B1 (MUELLER FRIEDRICH ET AL) 27. März 2001 (2001-03-27) * Ansprüche; Beispiele *	1-29	
A	EP 0 343 676 A (GRACE W R & CO) 29. November 1989 (1989-11-29) * Ansprüche *	1-29	
A	US 6 077 884 A (HESS MICHAEL ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20) * Ansprüche *	1-29	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
			C08G C08L
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2003	Prüfer Ellrich, K	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<small>EPO FORM 1501/02 (PINCOS)</small>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 8332

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

04-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3505283	A	07-04-1970	US	3505284 A	07-04-1970
DE 19751143	A	28-05-1998	DE	19751143 A1	28-05-1998
			AU	5482298 A	03-07-1998
			CA	2242975 A1	18-06-1998
			WO	9825988 A1	18-06-1998
			EP	0883638 A1	16-12-1998
			JP	20000504372 T	11-04-2000
			US	6077884 A	20-06-2000
US 6207733	B1	27-03-2001	AT	407748 B	25-05-2001
			AT	80298 A	15-10-2000
			EP	0957121 A2	17-11-1999
EP 0343676	A	29-11-1989	US	4962138 A	09-10-1990
			AT	122065 T	15-05-1995
			AU	3515089 A	30-11-1989
			DE	68922434 D1	08-06-1995
			DE	68922434 T2	07-09-1995
			EP	0343676 A2	29-11-1989
			ES	2070865 T3	16-06-1995
			JP	2051579 A	21-02-1990
			JP	2691021 B2	17-12-1997
			KR	130893 B1	20-04-1998
			NZ	229299 A	28-05-1991
			US	5079094 A	07-01-1992
			ZA	8904010 A	28-02-1990
US 6077884	A	20-06-2000	AU	5482298 A	03-07-1998
			CA	2242975 A1	18-06-1998
			DE	19751143 A1	28-05-1998
			WO	9825988 A1	18-06-1998
			EP	0883638 A1	16-12-1998
			JP	20000504372 T	11-04-2000

EPO FORM P1001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82